

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-14569

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 11/16

識別記号

庁内整理番号
6779-4 J

④ 公開 昭和56年(1981)2月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑬ 水性インキ

名古屋市昭和区緑町3-17パイ
ロットインキ株式会社内

① 特 願 昭54-89041

① 出 願 人 パイロットインキ株式会社

② 出 願 昭54(1979)7月12日

名古屋市昭和区緑町3-17

③ 発 明 者 平野克己

明 細 書

1 発明の名称

水性インキ

2 特許請求の範囲

必須成分として β -シクロデkastリン、着
色剤および水を含有してなる水性インキ。

3 発明の詳細な説明

本発明は水性インキに関する。詳細には筆記
具用、スタンプ用、記録計用等に好適な水性イ
ンキに関する。本発明者らは、 β -シクロデkastリンを着
色剤と水を必須とする水性着色液に配合するこ
とにより、樹脂のプラスチック基材等への親和
性、即ち濡れ性を著しく向上させた水性インキ
が得られることを見出した。さらに、このよう
な効果が必要に対する着色液の滲み、裏抜け等
の欠陥やインキの増粘をほとんど起こさること
なく、効果的に達成できることを見出し、本
発明インキを提供するものである。

本発明インキは、プラスチック基材等への親

和性に優れた、高度の濡れ性と、紙質やプラスチ
ックフィルムに対して滲み等の欠陥のない鮮明な
着色像を与える性能を有し、しかも、これらの性
能を比較的粘度域で発現可能な水性インキである。従来より調製した如き性能を水性インキに与え
るために、種々の検討がなされているが未だ満足
する性能が得られていない。例えば、プラスチ
ック基材等への親和性、即ち濡れ性を向上させるた
めに、インキ中に界面活性剤を添加することが広
く実施されているが、所望の濡れ性を得る程度に
界面活性剤を添加すると、表面張力の著しい低下
がみられ、以下の如き欠陥が発生させる。この点
をサインペンや万年筆等の筆記具を例示して説明
すれば、紙質に筆記したとき筆跡のぼけみや裏抜
けが発生したり、顔面に衝撃や振動を加えるとイ
ンキのボタ落ちや、インキの飛び散り等の欠陥
をしばしば発生する。このような欠陥を防ぐため
、水溶性の樹脂、例えばポリビニルアルコール、
セルロース誘導体、デkastリン等を添加すると

(1)

(2)

インキを増粘化して、これらの墨記具のペン体からの円滑なインキ吐出性が阻害される。このような界面活性剤を要求性向上の主剤として用いると、表面張力の低下を起さず、これにもとづく墨線の欠陥を発生させるので、要求性の向上には阻害を生じており未だ満足な性能が得られていない。

しかるにプラスチック基材に対して水性インキが関与する領域は多く、水性インキの濡れ性向上は以下に例示する如く重大な要件となつてゐる。

例えば、毛細管作用が機能するインキ導通路をプラスチック基材に形成した墨記具として、ポリアセタール樹脂やポリアミド樹脂に毛細管導路を設けたプラスチックペン体を備えたマーカーペン、或いはポリアセタール樹脂の内部に、ボール保持部およびこれに連通するインキの導路等を一体的に設けたホルダーを備えた水性インキボールペン等が挙げられる。ところで前記の如きプラスチックペン体は、製造費を削減してこれを樹脂加工した普通ペン体と比較して、相互に連絡した微細な

(3)

毛細管が形成されず、従つて毛細管力の比較的弱いペン体であるから、ペン体を上向き状態で放置したとき、或いは衝撃を与えたとき、インキがインキ貯留体の方向にドロップペタリしてインキ引れを起したり、うすい墨線しか得られない等のいわゆる「インキ飲み込み現象」を起ししがちであつた。同様に水性インキボールペンにおいてボールを上向き状態で放置したり、衝撃を与えた場合、前記と同様な欠陥を発生していた。また、ポリエチレン樹脂等により形成された万年筆用インキカートリッジ内におけるインキの移動交替が円滑に行なわれず、墨記性不良を来していた。さらに、プラスチックシート材を墨記面とするオーバーヘッドプロジェクター用フィルムへの墨記に際してもインキの濡れ性が関与するものであるが、良好な墨記性と滲みのない鮮明な墨線を与える満足なインキがなかつた。

本発明インキは、前記に例示した如き分野において、効果的に使用される従来インキと比較して優れた性能を与えるものである。

(4)

以下に本発明インキについて詳細に説明する。本発明は、必須成分として、 β -シクロデkastリン、着色剤および水を含む水性インキである。

β -シクロデkastリンは、D-グリコピラノースが7個環状に μ -1,6結合した環状オリゴ糖であり、糖類の糖類の中で本発明の適成に最も効果的なことを見出した。 β -シクロデkastリンの添加は、デkastリン等の糖類と比較して溶液をほとんど増粘化させることなく機能させることができる。しかも水性媒体中へ添加することにより糖類のプラスチック基材等への親和性、即ち濡れ性を著しく向上させ、さらに紙質やプラスチックフィルムに対して滲み等の欠陥のない着色像の形成に有効なことを認めた。

従来の界面活性剤による水性インキの濡れ性付与は表面張力の低下を伴うものであるが、 β -シクロデkastリンの添加による場合は、表面張力をほとんど変動させることなく達成されるので、滲み等の欠陥も発生させない。付随して色調の

(5)

鮮明性、なめらかさ、発光性の発現に効果がある。添加量を増大させても、増粘もわずかであるので、前記の如き性能を充分に発揮させる量を添加することが可能である。

β -シクロデkastリンは、インキ配合中に於いて0.2~1.5重量%の範囲内の添加が有効である。なかでも、0.5~1.0重量%の添加量が効果的である。添加量が0.5重量%未満の系では、その効果が少ない。一方、添加量を増大させるにつれて、効果が増大するが、1.0重量%を超えると経時により β -シクロデkastリンの新出を生じ易くなり、安定性の面で前記範囲が好適である。

適用される着色剤としては、水性媒体に溶解ないし、均一分散を示すものであれば有効である。従来より使用されているエオシン08(0.I. 45880)、エリスロシン(0.I. 45480)、アシッドフロキシン(0.I. 45410)、アシッドオレンジ0X(0.I. 16380)、ソルブアル-030(0.I. 43755)、キノリンイエロ-10(0.I. 47005)、タートラジン(0.I. 19

(6)

140)、バタントブルー(C.I. 42045)、
ニグロシンプラフク(C.I. 50420)、アシフ
ドブルー-ブラフク10B(C.I. 20470)等の
酸性染料、デイ-ブブラフク2X(C.I. 3023
5)、ブラフクQ(C.I. 83255)、バイオレ
フトBB(C.I. 27905)、スカイブルー-5B
(C.I. 24400)、フタロシアニブルー(C.
I. 74180)等の直接染料、ローダミン(C.
I. 45180)、フラビン(C.I. 49005)、
メチルバイオレフト(O.I. 42585)、ピクト
リアブルー(O.I. 42595)等の塩基性染料や
、カーボンブラフク等の顔料、各種の加工染料等
が産出される。

本発明は着色剤と水を必須とした水性着色剤に β -シクロデキストリンを添加することを特徴とするものであるが、水性着色剤には、感度を抑制するための水溶性の有機溶剤、例えば、エタレングリコール、ジエタレングリコール、トリエタレングリコール、プロピレングリコール、1,8-ジオクタレングリコール、チオジグリコール、エチレ

ンダリコ-ルモノエチルエ-チル、エチレンジリコ-ルモノエチルエ-チル、エチレンジリコ-ルモノプロチルエ-チル、エチレンジリコ-ルモノメチルエ-チルアセチ-ト、グリセリン、2-ピロリドン、β-メチル-2-ピロリドン、スルフォラン、ジメチルスルフォオキシド、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等を加えることができる。また、染料の溶解安定性向上のために尿素、ジメチルスルフォン等のヒドロトロ-ブ剤、デヒドロ酢酸ソーダ、石炭酸、安息香酸ソーダ等の防カビ剤、筆記具の金属部品の防錆を目的としたB、D、T、A等の防錆剤、ペン体その他の毛管管基材からのインク流出性をよくするために、適宜、界面活性剤等を加えることができる。また耐水性を付与したり、粘度調整等のために水溶性樹脂、例えば、カゼイン、シエラフタ、マレイン酸樹脂、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の適宜量を必要に応じて加えることができる。

(9)

(8)

以下に本発明インキの実用例および比較例インキについて説明し、その性能を比較する。尚、配合例中の部は、すべて重量部を示す。

事例 1

アシッドフロキシン (0.1. 4 5 4 1 0)	1.0 部
サンセフトイエロ - F O F (0.1. 1 5 9 8 5)	2.0 部
アシッドブリアントブル - F O F (0.1. 4 2 0 9 0)	4.4 部
プロピレングリコール	1.0 部
ジエチレングリコール	1.5 部
フェノール	0.2 部
ダウファアプタス 2 A I (米国、ダウケミカル社)	
製アニオン活性剤、ドデシルフェニールエチルサルホン (酸ソーダ)	0.8 部
β -シクロデkastリン	2.0 部
水	6.5 部

上記成分を攪拌機を用いて常温で溶解させてサ
インベン用黒インキを得た。

比例例 1

(৭)

実施例 1 の配台中の β -シクロデキストリンを除外した成分からなり、実施例 1 と同様な方法で得られたサインペン用墨インキ。

案例 2

エオシン 0 H	．．． 3.5 部
アシッドフロキシ	．．． 2.0 部
ペー・ペー・イエロ・00 (ドイフ 国、バイエル 社 製直登薬料、O.I.ダイレクトイエロ・181)	
	．．． 1.0 部
グリセリン	．．． 1.0 部
エチレングリコール	．．． 1.0 部
ダウファアツクス 2 A I	．．． 0.8 部
フェノール	．．． 0.4 部
β -シクロデキストリン	．．． 0.8 部
水	．．． 63.0 部

上記成分を攪拌機を用いて、常温で溶解させて
サインペン用赤インキを得た。

比例例 2

実験例 2 の配合中の β -シクロデキストリンを
除外した成分からなり、実験例 1 と同様な方法で

8

得られたサインペン用黒インキ。

18打正

実施例 8

アシフトポリリアントフル-アロフ (O.I. 42090) . . . 0.5 部
 テオジエチレンジグリコール . . . 10.0 部
 エチレンジグリコール . . . 5.0 部
 フェノール . . . 0.8 部
 ラビゾール B-80 (日本油脂社製、アニオン活性剤、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 80%水溶液) . . . 0.8 部
 β -シクロデkastリン . . . 3.0 部
 水 . . . 74.9 部

上記成分を攪拌機を用いて常温で溶解させてサインペン用黒インキを得た。

比較例 8

実施例 8 の配合中の β -シクロデkastリンを除いた成分からなり、実施例 8 と同様な方法で得られたサインペン用黒インキ。

実施例 4

ワオターブラック #188 (O.I. 20470

03

) . . . 7.0 部
 グリセリン . . . 5.0 部
 テオジエチレンジグリコール . . . 10.0 部
 安息香酸ソーダ . . . 0.5 部
 β -シクロデkastリン . . . 4.0 部
 水 . . . 73.5 部

上記成分を攪拌機を用いて、常温で溶解させて水性インキボールペン用黒インキを得た。

比較例 4

実施例 4 の配合中の β -シクロデkastリンを除いた成分からなり、実施例 4 と同様な方法で得られた水性インキボールペン用黒インキ。

前記実施例 1~4 および比較例 1~4 のインキについて下記の要領で試験し、その性能を比較した。

(1) 試験用筆記具

「サインペン」は、ポリアセター樹脂の内部軸方向に 0.08~0.05mm 間の複数の毛細管を設けてなるペン体を軸先端部に鉤着し、その後端を樹脂を集束加工したインキ吸蔵体に接続させて

03

なるものを用い、「水性ボールペン」は先端にボールを保持するボール保持部とこれに連通する複数のインキ誘導部をもつインキ誘導部と前記インキ誘導部にインキを伝達するインキ誘導芯を挿着するための誘導芯保持孔をポリアセター樹脂で一体的に形成してなり、前記誘導芯保持孔に樹脂を樹脂加工したインキ誘導芯を挿入して後部に配置したインキ吸蔵体のインキを先端のボールに供給するよう構成されたものを用いた。

(2) インキ飲み込み試験

実施例 1~4 および比較例 1~4 のインキを前記「サインペン」および「水性ボールペン」のインキ吸蔵体にそれぞれ充満して直立して直後のインキ出が良好なものを各 50 本程度、筆記先端を上向き状態にして 10 日間放置後筆記テストを行ない、インキ飲み込みによる筆記不良本数を調べる。

試験結果は下記表 (1) に示す。

03

表 (1)

インキ	サインペン	水性ボールペン
実施例 1	0	0
比較例 1	9	14
実施例 2	0	0
比較例 2	11	11
実施例 3	0	0
比較例 3	14	18
実施例 4	0	0
比較例 4	18	80

(注) 数字は各供試本数 50 本中のインキ飲み込みによる筆記不良本数を示す。

実施例 5

ベテントフル (O.I. 42045) . . . 0.4 部
 キノリイエロー (O.I. 47005) . . . 0.8 部
 β -シクロデkastリン . . . 0.8 部
 石炭酸 . . . 0.1 部
 水 . . . 98.6 部

上記成分を攪拌機を用いて、常温で溶解させて

04

万年筆用黄色インキ(表面張力 $48.7 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ 20℃)を得た。

比較例5

実施例5の配合中の β -シクロデkastリンを除いた成分からなり実施例5と同様な方法で得られたインキ(表面張力 $48.8 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ 20℃)。

実施例6

タートラジン(0.1, 1.9, 1.6, 0) . . . 1.5部
 ナノリンイエロー . . . 1.0部
 β -シクロデkastリン . . . 2.0部
 エチレングリコール . . . 0.5部
 水 . . . 95.0部

上記成分を攪拌機を用いて、常温で溶解させて万年筆用黄色インキ(表面張力 $48.5 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ 20℃)を得た。

比較例6

実施例6の配合中の β -シクロデkastリンを除いた成分からなり実施例6と同様な方法で得られたインキ(表面張力 $48.5 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ 20℃)。

上記実施例5、6および比較例5、6のインキ

09

について下記の要領で試験し性能を比較した。

(1)試験項目および方法

①インキカートリッジ内でのインキ交番性

ポリエチレン樹脂製のインキカートリッジ内に前記カートリッジの1/2容量のインキを充填後、上部部を密栓して、そのまゝ垂直状態で約36時間放置した後、反転させて、インキが交番移動する状況を見る。

②耐インキボタ落ち性

それぞれのインキを充填したポリエチレン樹脂製インキカートリッジを装着した万年筆を0℃、1時間垂直放置後直ちに50℃、2時間直立放置(ペン体部を下向き状態)を行ない、キャップ内へのインキボタ落ちの有無を見る。

③インキの飛び散り

それぞれのインキを充填したポリエチレン樹脂製インキカートリッジを装着した万年筆について、ペン体部を下向き状態にして80cmの高さから床面に落下させ、キャップ内のインキの飛び散りによる汚染状況を観察する。

09

④筆跡の多み

市販のレポート用紙に文字を筆記し、筆跡の多み状況を観察する。

試験結果を下記表(2)に示す。

表(2)

インキ	インキの交番性	耐インキボタ落ち性	インキの飛び散り	筆跡の多み
実施例5	○	○	○	○
比較例5	○	×	×	△
実施例6	○	○	○	○
比較例6	×	-	-	-

○：優、△：良、×：不良を示す。比較例6のインキはインキの交番が行なわれない為、筆記不能となつた。

実施例7

タートラジン . . . 1.5部
 バイオレットBB(0.1, 2.7, 9.0, 5) . . . 2.0部
 ベチアントブルー . . . 2.0部
 ニグロシンブラック(0.1, 5.0, 4.2, 0) . . . 4.0部
 ジエチレングリコール . . . 1.0, 0部
 β -シクロデkastリン . . . 4.0部

09

スコアロール900 . . . 0.8部
 水 . . . 76.2部

上記成分を攪拌機を用いて、1.5時間、60～80℃の加温下で溶解させてオーバーヘッドプロジェクター(0HP)用黒インキ(粘度3.2センチポイズ、20℃)を得た。

比較例7

実施例7の配合中の β -シクロデkastリンを除いた成分からなり、実施例7と同様な方法で得られたインキ(粘度3.0センチポイズ、20℃)。

前記実施例7および比較例7のインキについて、ポリエステル樹脂を樹脂加工してなるペン体を備えた0HP用マーカーにそれぞれインキを充填し、各種プラスチックフィルム面上への筆記性能を見る。結果を表(3)に示す。

09

表(8)

インキ	アセチート フィルム	塩化ビニル フィルム	ポリエステル フィルム	ポリプロピレン フィルム
実施例7	◎	○	○	○
比較例7	△	×	×	×

判定基準
 ○：筆記面への円滑なインキ吐出性を示し、
 墨痕かつ曇りのない墨跡を与えたもの（
 ◎は特に良好なもの）
 △：墨跡の利誤が出現したもの
 ×：墨跡のヘジがみられ、墨跡の利誤が不
 能なもの

実施例8

エオシン08	0.5部
ヤノリンイエロー	4.0部
β -シクロデkastリン	5.0部
エチレンジグリコール	20.0部
ノイゲンP(不工業薬(株)製ハルシリン)	0.3部
水	70.2部

上記成分を80～80℃に加熱し、攪拌機によ
り約3時間攪拌溶解させて着色インキ（粘度3.8

センチボイズ、20℃）を得た。

比較例8

実施例8の配合中の β -シクロデkastリンを同量の黄色デkastリンに置き換え、実施例8と同様な方法で得られたインキ（粘度5.2センチボイズ、20℃）。

前記実施例8および比較例8のインキを、ポリエステル墨線を樹脂加工したペン（空眼率約35%）を備え、これと接続するよう構造からなるインキ吸墨体を装着してなるサインペンに充填して筆記したところ、実施例8のインキは比較例インキに比較して円滑なインキ吐出性を示すと同時に、鮮明な橙色の墨光性の墨跡を得た。このように β -シクロデkastリンは増粘化をほとんど起こさせることなく機能するばかりでなく、付着して墨光性の発現にも効果的な結果を示した。

本発明インキは前記した試験結果にみられる如く、プラスチック材に対し親和性の優れた、高度の濡れ性を有しており、水性インキのこの種材質への濡れ性の欠如による欠陥を解消できると共に

24

、紙質やプラスチックフィルムに対して曇り等の欠陥を発生させることなく、鮮明な着色像を与えるために寄与するものである。

しかも、このような効果をインキの増粘化を伴うことなく、比較的粘度域で発現できるので毛細管機能を利用する分野で特に効果的である。

筆記具用インキについて実施例は記載されているが、必要に応じて適宜の粘性を付与したり、耐水性を向上させるために水溶性樹脂等を配合することにより、スタンプインキ、印刷インキ等の分野に適用できることはいうまでもない。

特許出願人 バイロフトインキ株式会社

74406 D/14

PILOT INK KK

A97 G02 (A11)

P/O 12.07.79

J5 6014-569

12.07.79-JP-089041 (12.02.81) C09d-11/16

Aq. ink contg. beta-cyclodextrin and colouring agent - has good compatibility with plastics, does not blot paper, and gives sharp coloured images

A(3-A. 12-W7D) G(2-A4A)

394

12.07.79 as 089041 (6pp)

Addition of beta-cyclodextrin imparts favourable properties with only little increase in viscosity. Its amount is e.g. 0.3-15 (0.5-10) wt. % based on the ink compsn. The colouring agents are e.g. Eosin GH, Erythrosine, Acid Orange GX, Soluble Blue OBC, Quinoline Yellow etc. For preventing evapn., an organic solvent, e.g. ethylene glycol, propylene glycol etc. may be added. The ink may further contain a hydrotrope agent, e.g. urea, dimethylsulphone etc., preservative, e.g. sodium dehydroacetate, phenol, sodium benzoate etc., rust preventive, e.g. E.D.T.A. etc., surfactant, a water-soluble resin to impart water resistance, adjust the viscosity, e.g. casein, maleic acid resin, cellulose deriv. PVP etc.

For example, a black ink is prepd. by mixing 1.5 pt. of Acid Furoxin (C.I. 45410), 2.0 pts. of Sunset Yellow PCF (C.I. 15585), 4.4 pts. of Acid Brilliant Blue (C.I. 42000), 10.0 pts. of propylene glycol, 15.0 pts. of diethylene glycol, 0.3 pt. of phenol, 0.3 pt. of sodium dodecylphenyl ether sulphonate, 2.0 pts. of beta-cyclodextrin and 84.9 pts. of water at normal temperature.

The ink has good wetting properties, and does not belt on plastic films.

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 56[1981]-14569

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-39121

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 56[1981]-14569

Int. Cl.³: C 09 D 11/16
Sequence Nos. for Office Use: 6779-4J
Application No.: Sho 54[1979]-89041
Application Date: July 12, 1979
Publication date: February 12, 1981
No. of Inventions: 1 (Total of 6 pages)
Examination Request: Not requested

WATER-BASED INK

Inventor: Yoshimi Hirano
c/o Pilot Ink K.K. 3-17
Midori-cho, Showa-ku,
Nagoya-shi
Applicant: Pilot Ink K.K.
3-17 Minori-cho,
Showa-ku, Nagoya-shi

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A water-based ink composition including β -cyclodextrin, coloring agent, and water as the necessary components.

Detailed explanation of the invention

Said invention relates to a water-based ink. More specifically, it relates to a water-based ink suitable for writing devices, stamps, recording meters, etc.

Said inventor found that by blending β -cyclodextrin in a water-based coloring solution in which coloring agent and water are the necessary components, it is possible to obtain a water-based ink which noticeably improves the affinity, namely, wettability for various plastic substrates, etc. Furthermore, it was found that said effect prevents the generation of defects such as show-through, blotting, etc., in the colored image with respect to the paper and increase in the viscosity of the ink, thus the ink of said invention is provided.

The ink of the invention is a water-based ink which has the capability of providing clear colored images without defects, such as blotting, with respect to paper and plastic film, high degree of wettability, and superior affinity for plastic substrates, etc., and moreover, can realize said capability in a relatively low viscosity range.

Various examinations have been conducted conventionally in order to provide said capability to the water-based ink but satisfactory performance has yet to be obtained. For example, adding a surfactant to the ink in order to improve the affinity for plastic substrates, etc., namely, wettability, is being done widely, but when a surfactant is added to the extent of obtaining the necessary wettability, there is a noticeable decrease in the surface tension and the following defects are generated. When this point is explained by giving writing devices such as felt

pen, fountain pen, etc., as examples, show-through and blotting are created in the handwriting when written on paper, and when the product is subjected to vibrations or impact, defects such as dripping of the ink or scattering of the ink often occur. When a water-soluble resin, for example, polyvinyl alcohol, cellulose derivative, dextrin, etc., is added in order to prevent said defects, the viscosity of the ink is increased and the property of smooth ink flow from the pen member of said writing device is hindered. When a surfactant is thus used as the primary agent for improving the wettability, a decrease in the surface tension is caused and various defects based on this are generated. Thus there is a limit to improving the wettability, and satisfactory performance has yet to be obtained.

However, the areas to which water-based ink contributes with respect to plastic members is great, thus improving the wettability of water-based ink is a very important requirement as noted below.

For example, as a writing device with an ink path manifesting a capillary function with a plastic material, a marking pen with a plastic pen member provided with capillary voids in a polyamide resin or a polyacetal resin, a water-based ink ball-point pen with a holder provided with a ball-holding part and ink guide voids connected to it as one body on the inside of a polyacetal resin, etc. can be cited. Said plastic pen member is not formed with mutually connected fine capillaries when compared with the fibrous pen body made of fibrous material bundled and resin finished, thus it is a pen member with a relatively weak capillary force so when the pen member is stored facing upward or when subject to impact, etc., there was a

tendency to cause so-called "ink intake phenomenon" such as generating omission of ink by the ink dropping back in the direction of the ink-containing member, or [there was the tendency of] being able to obtain only light handwriting. When the ball was placed facing upward in a water-based ink ball-point pen or when subjected to impact, etc., similar defects were generated. Also, exchange of the ink within the ink cartridge of a fountain pen made of polyethylene resin, etc., could not be executed smoothly and caused defects in the writing property. Furthermore, even when writing on a film for overhead projectors which uses a plastic sheet material as the writing surface, the wettability of the ink is important, but a satisfactory ink which provides clear writing without blotting and has a favorable writing property did not exist.

The ink of the invention provides superior performance compared to conventional inks and can be used effectively in the fields noted above.

Below, the ink of the invention will be explained in detail. Said invention is a water-based ink which includes β -cyclodextrin, coloring agent, and water as the necessary components.

β -cyclodextrin is a cyclic oligosaccharide in which seven D-glycopyranose units are α -1,4 linked into a ring, and it was found to be most effective out of the various saccharides for achieving said invention. Addition of β -cyclodextrin hardly causes an increase in the viscosity of the solution when compared to saccharides such as dextrin, etc. Moreover, it was found that by adding an aqueous solvent, the affinity for various plastic substrates, etc., namely the wettability, is improved noticeably,

and [the ink] is effective for forming colored images without defects such as blotting with respect to paper and plastic film.

Bestowing wettability to conventional water-based ink with a surfactant caused a decrease in the surface tension, but in the case of adding β -cyclodextrin, defects such as blotting, etc., are not generated since the objective is achieved without varying the surface tension. In addition, there is the effect of realizing sharpness in the tone, particularly, in the fluorescent property. Even if the added quantity is increased, the increase in viscosity is minimal so it is possible to add it in quantity which sufficiently manifests said performance.

It is effective to add the β -cyclodextrin within a range of 0.2-15 wt% to the ink blend. In particular, an add quantity of 0.5-10 wt% is effective. When the added quantity is less than 0.5 wt%, the effect is minimal. On the other hand, the effect increases as the added quantity is increased but when it exceeds 10 wt%, there is a tendency for precipitation of β -cyclodextrin to occur easily over time, so said range is preferable from the point of view of stability.

As the coloring agent used, if it dissolves in the aqueous medium and manifests even dispersion, it is effective. Conventional acid dyes such as eosin GH (C.I. 45880)*, erythrosin (C.I. 45480), acid furoxin [transliteration] (C.I. 45410), Acid Orange GX (C.I. 16280), Soluble Blue OBC (C.I. 42755), Quinoline Yellow (C.I. 47005), Tartrazine (C.I. 19140),

*[Editor's note. It is difficult to distinguish between the number 3 and the number 8 in the original document. Best estimates have been given.]

Patent Blue (C.I. 42045), Nigrosine Black (C.I. 50420), Acid Blue-Black 10B (C.I. 20470), etc.; direct dyes such as Deep Black EX (C.I. 30235), Black G (C.I. 85255), Violet BB (C.I. 27905), Sky Blue 5B (C.I. 24400), phthalocyanine blue (C.I. 74180), etc.; basic dyes such as rhodamine (C.I. 45160), flavine (C.I. 49005), methyl violet (C.I. 42585), Victoria Blue (C.I. 42595), etc.; pigments such as carbon black, etc., various processed pigments, etc., can be used.

Said invention is characterized by the fact that β -cyclodextrin is added to a water-based coloring solution which has coloring agent and water as necessary components, but it is possible to add a water-soluble organic solvent to said water-based coloring solution in order to suppress evaporation, for example ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, 1,8-butylene glycol, thiodiglycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, glycerin, 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, sulfoian, dimethyl sulfoxide, triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, etc. It is also possible to add a hydrotrope such as urea dimethyl sulfone, etc., for improving of dissolution stability of the dye, a mildewproofing agent such as sodium acetate dihydrate, phenol, sodium benzoate, etc., a rustproofing agent such as EDTA, etc. with the objective of preventing rusting of the metal parts of the writing device, a surfactant, etc., for making the ink flowing property from the pen member or other capillary material favorable. Also, it is possible to add a suitable amount of water-soluble resin for adjusting the viscosity or bestowing waterproofing property according to

necessity, such as casein, shellac, maleic acid resin, cellulose derivative, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, etc.

Below, application examples of ink of the invention and ink of the comparative examples will be explained, then the performance will be compared. The parts in the blend examples all indicate parts by weight.

Application Example 1

Acid furoxin (C.I. 45410)	1.6 parts
Sunset Yellow FCF (C.I. 15985)	2.0 parts
Acid Brilliant Blue FCF (C.I. 42090	4.4 parts
Propylene glycol	10.0 parts
Diethylene glycol	15.0 parts
Phenol	0.2 part
Dow Fax [transliteration] 2AI (anionic active agent made by Dow Chemicals U.S.A., dodecyl phenyl ether sodium sulfonate)	0.3 part
β -cyclodextrin	2.0 parts
Water	64.5 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a black ink for felt pens was obtained.

Comparative Example 1

A black ink for felt pens was obtained by the same method as Application Example 1, composed of components excluding the β -cyclodextrin in the blend of Application Example 1.

Application Example 2

Eosine GH	3.5 parts
Acid furoxin	2.0 parts
Paper Yellow GG (direct dye made by Bayer Co., Germany, C.I. Direct Yellow 181)	10.0 parts
Glycerin	10.0 parts
Ethylene glycol	10.0 parts
Dow Fax 2AI	0.3 part
Phenol	0.4 part
β -cyclodextrin	0.8 part
Water	63.0 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a red ink for felt pens was obtained.

Comparative Example 2

A red ink for felt pens was obtained by the same method as Application Example 2, composed of components excluding the β -cyclodextrin in the blend of Application Example 2.

Application Example 3

Acid Brilliant Blue FCF (C.I. 42090)	6.5 parts
Thiodiethylene glycol	10.0 parts
Ethylene glycol	5.0 parts
Phenol	0.3 part
Rabisol [transliteration] B-80 (product of Nippon Oils and Fats, anionic surfactant, 80% aqueous sodium dioctylsulfosuccinate solution)	0.3 part
β -cyclodextrin	3.0 parts
Water	74.9 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a blue ink for felt pens was obtained.

Comparative Example 3

A blue ink for felt pens was obtained by the same method as Application Example 3, composed of the components excluding β -cyclodextrin in the blend of Application Example 3.

Application Example 4

Water Black #186 (C.I. 20470)	7.0 parts
Glycerin	5.0 parts
Thiodiethylene glycol	10.0 parts
Sodium benzoate	0.5 part
β -cyclodextrin	4.0 parts
Water	73.5 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a black ink for water-based ink ball-point pens was obtained.

Comparative Example 4

A black ink for water-based ink ball-point pens was obtained by the same method as Application Example 4, composed of the components excluding β -cyclodextrin in the blend of Application Example 4.

The inks of said Application Examples 1-4 and Comparative Examples 1-4 were subjected to the following tests and the performance was compared.

(1) Writing device for the test

As the "felt pen," a pen member composed by providing several capillaries with a width of 0.03-0.05 mm in the axial direction on the inside of polyacetal resin fixed to the tip of a cylinder, then the terminal connected to the ink-containing member of bundled fibers, was used, and as the "water-based ball-point pen," [a pen] formed of the ball-holding part surrounding a ball at the tip, the ink guide with several ink guide voids connected to the ball-holding part, and the guide core support hole for inserting the ink guide core which delivers the ink to said ink guide, as one body of polyacetal resin, and constituted so as to feed the ink of the ink-containing member placed at the back of the ball at the tip by inserting the ink guide core of

resin processed fibers into said guide core support hole was used.

(2) Ink intake test

The inks in Application Examples 1-4 and Comparative Examples 1-4 were filled respectively into the ink-containing member of said "felt pen" and "water-based ball-point pen," 50 pieces each of samples having favorable ink flow right after the assembly were selected, a writing test was performed after storage for 10 days with the writing tip turned end up, and the number of writing defects due to ink intake was checked.

The test results are shown in Table I below.

Table I

①	イ ン ぺ ン	サ イ ン ペ ン	水 性 ボ ー ル ペ ン
②	実 施 例 1	0	0
③	比 較 例 1	9	14
②	実 施 例 2	0	0
③	比 較 例 2	11	11
③	実 施 例 3	0	0
③	比 較 例 3	14	18
②	実 施 例 4	0	0
③	比 較 例 4	18	80
(注) 数字は各供試本数50本中のインキ 洩込みによる筆記不良本数を示す。			

Key: 1 Ink
2 Application example

- 3 Comparative example
- 4 Felt pen
- 5 Water-based ball-point pen
- 6 (Note) The numbers indicate the number of writing defects due to ink intake from the sample count of 50 for each.

Application Example 5

Patent Blue (C.I. 42045)	0.4 part
Quinoline Yellow (C.I. 47005)	0.3 part
β -cyclodextrin	0.8 part
Phenol	0.1 part
Water	98.4 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a green ink for fountain pens (surface tension 48.7 dyne/cm 20°C) was obtained.

Comparative Example 5

An ink (surface tension 51.8 dyne/cm 20°C) was obtained by the same method as Application Example 5, composed of components excluding β -cyclodextrin in the blend of Application Example 5.

Application Example 6

Tartrazine (C.I. 19140)	1.5 part
Quinoline Yellow	1.0 part
β -cyclodextrin	2.0 parts

Ethylene glycol	0.5 part
Water	95.0 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a yellow ink for fountain pens (surface tension 53.5 dyne/cm 20°C) was obtained.

Comparative Example 6

An ink (surface tension 53.5 dyne/cm 20°C) was obtained by the same method as Application Example 6, composed of components excluding β -cyclodextrin from the blend for Application Example 6.

The following tests were performed on the inks in said Application Examples 5 and 6 and Comparative Examples 5 and 6, and the performance [of the inks] was compared.

(1) Testing items and method

1. Ink changeability within the ink cartridge

After filling the ink inside an ink cartridge made of polyethylene resin at $\frac{1}{2}$ the capacity of said cartridge, the top end part was plugged, and after storage for 24 h as is in the vertical state, it was inverted to check the state of change of the ink.

2. Ink drip resistance

Immediately after storage a fountain pen loaded with an ink cartridge made of polyethylene resin filled with the respective ink [samples] for 1 h at 0°C in the horizontal state, they were stored in the vertical state for 2 h at 50°C, and the presence of ink that dripped into the cap was checked.

3. Ink scattering

A fountain pen loaded with an ink cartridge made of polyethylene resin filled with the respective ink [samples] was dropped on the floor from a height of 80 cm with the pen member facing upward, and the soiled state within the cap due to scattering of the ink was observed.

4. Blotting of the handwriting

Characters are written on a commercial report paper and the blotting state of the writing is observed.

The test results are shown in Table II below.

Table II

①	インキ	インキの 交 替 性	前インキの 跡が落ちる	インキの 飛び散り	墨 跡 の 定 着
②	実用例 5	○	○	○	○
③	比較例 5	○	x	x	△
④	実用例 6	○	○	○	○
⑤	比較例 6	x	-	-	-

○：優、△：良、x：不良を示す。比較例 6
のインキはインキの交替が行なれない為、
筆記不能となつた。

- Key: 1 Ink
 2 Application Example
 3 Comparative Example
 4 Application Example 6
 5 Comparative Example 5
 6 Changeability of the ink
 7 Ink drip resistance
 8 Scattering of ink
 9 Blotting of writing
 10 O: Very good, Δ: good, x: defective. Ink of
 Comparative Example 6 does not undergo changing of the
 ink so the writing was defective.

Application Example 7

Tartrazine	1.5 parts
Violet BB (C.I. 27905)	2.0 parts
Patent Blue	2.0 parts
Nigrosine Black (C.I. 50420)	4.0 parts
Diethylene glycol	10.0 parts
β-cyclodextrin	4.0 parts
Scoralole [transliteration] 900	0.3 part
Water	76.2 parts

Said components were heated and dissolved at 60-80°C for 1.5 h using an agitator, and a black ink (viscosity 3.2 cP, 20°C) for overhead projectors (OHP) was obtained.

Comparative Example 7

An ink (viscosity 3.0 cP 20°C) was obtained by the same method as Application Example 7, composed of components excluding the β -cyclodextrin in the blend of Application Example 7.

The writing performance of the inks in said Application Example 7 and Comparative Example 7 on various plastic film surfaces were checked by filling the ink in a marker for OHP provided with a pen member composed of resin finished polyester fiber. The results are shown in Table III.

Table III

① イ	ン	キ	アセテート フィルム	塩化ビニル フィルム	ポリエスチレン フィルム	ポリプロピレン フィルム
②	実	例	④	⑤	⑥	⑦
③	比	較	△	×	×	×
判定基準 ○：筆記面への円滑なインキ流出性を示し、 滲れかつ曇りのない筆跡を与えたもの（ ◎は特に良好なもの） △：筆跡の剥脱が出現したもの ×：筆跡のヘジキがみられ、筆跡の剥脱が不 能なもの						

Key: 1 Ink
 2 Application Example 7
 3 Comparative Example 7
 4 Acetate film
 5 Vinyl chloride film

- 6 Polyester film
- 7 Polypropylene film
- 8 Evaluation reference
- 0 Indicates a smooth ink flowing property on the writing surface and provided writing of thick concentration without blotting (⊙ is very favorable).
- Δ That in which the writing is difficult to decipher
- x That in which deciphering the writing is impossible due to blotting of the writing

Application Example 8

Eosine GH	0.5 part
Quinoline Yellow	4.0 parts
β -cyclodextrin	5.0 parts
Ethylene glycol	20.0 parts
Noygen P (product of Daiichi Kogyo	
Seikyaku K.K., nonionic surfactant	0.3 part
Water	70.2 parts

Said components were dissolved for 2 h with an agitator by heating to 60-80°C and an orange ink (viscosity 3.8 cP, 20°C) was obtained.

Comparative Example 8

An ink (viscosity 5.2 cP, 20°C) was obtained by the same method as Application Example 8 by substituting the β -cyclodextrin in the blend of Application Example 8 with the same amount of yellow dextrin.

When the inks in said Application Example 8 and Comparative Example 8 were filled in a felt pen composed by loading an ink-containing member provided with a pen member (percentage of voids about 35%) with resin finished polyester fiber and composed of fibrous material connected to said pen, member and writing was performed. The ink of Application Example 8 indicated smooth ink tracking property compared to the ink of the comparative example and at the same time, fluorescent writing of sharp orange color was obtained. As noted above, in addition to β -cyclodextrin functioning without causing an increase in viscosity, effective results were manifested in realizing the fluorescent property.

The ink of said invention has superior affinity with respect to plastic materials, has a high degree of wettability, can eliminate defects due to a lack of wettability of the water-based ink to various materials, and contributes to providing sharp colored images without generating defects such as blotting, etc., with respect to plastic film and paper, as evident from said test results.

Moreover, said effects are manifested at a relatively low viscosity range without an accompanying increase in the viscosity of the ink so it is particularly effective in fields which utilize the capillary function.

Application examples for ink in writing devices are noted but needless to say it can be applied in fields such as stamp ink, printing ink, etc., by blending water-soluble resin, etc., in order to improve the waterproofing property and to bestow suitable viscosity according to necessity.